#### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



### - 1 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1

(43) Date de la publication internationale 18 juillet 2002 (18.07.2002)

**PCT** 

# (10) Numéro de publication internationale WO 02/055034 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: A61K 7/06
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/00105

(22) Date de dépôt international :

11 janvier 2002 (11.01.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

- 01/00408 12 janvier 2001 (12.01.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): FACK, Géraldine [FR/FR]; 94, rue Marius Aufan, F-92300 Levallois-Perret (FR). POURILLE-GRETHEN, Chrystel [FR/FR]; 2, rue du Professeur René Leriche, F-92110 Clichy (FR). RESTLE, Serge [FR/FR]; 38, rue du Maréchal Joffre, F-95390 Saint-Prix (FR).
- (74) Mandataire : LE BLAINVAUX, Françoise; L'Oréal/D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

 sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING A FRUCTAN, A POLYSACCHARIDE AND A BENEFICIAL AGENT, AND USES THEREOF
- (54) Titre: COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UN FRUCTANE, UN POLYSACCHARIDE ET UN AGENT BE-
- (57) Abstract: The invention relates to novel cosmetic compositions comprising, in a cosmetically acceptable medium, at least one fructan, at least one polysaccharide and at least one beneficial agent; a combination which gives the cosmetic compositions a velvety-smooth texture. Said compositions can be easily rinsed off. Hair treated with said composition feels soft and contains no residue. The compositions are particularly suitable for washing and/or conditioning keratinous matter, such as the hair and skin.
  - (57) Abrégé: L'invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un fructane, au moins un polysaccharide et au moins un agent bénéfique. Cette association apporte une texture fondante aux compositions cosmétiques, ces compositions se rincent facilement. Les cheveux traités avec cette composition ont un toucher doux et sans résidus. Ces compositions sont utilisées notamment pour le lavage et/ou le conditionnement des matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau.



# COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UN FRUCTANE, UN POLYSACCHARIDE ET UN AGENT BENEFIQUE ET LEURS UTILISATIONS.

1

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un fructane, au moins un polysaccharide et au moins un agent bénéfique.

Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous l'action de traitements mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

On a déjà proposé pour le traitement des matières kératinique et en particulier des cheveux, des associations de polymères à caractères épaississants. Parmi celles-ci, ont été décrites les associations de polysaccharides tels que l'inuline et de terpolymères acrylique à motif uréthane.

De telles associations présentent cependant des inconvénients tels que des problèmes de rinçabilité, des problèmes de stabilité à pH acide, des difficultés de répartition sur les matières kératiniques ainsi que des propriétés cosmétiques insuffisantes.

La demanderesse a maintenant découvert que l'association d'un fructane avec des polysaccharides et des agents bénéfiques permet de remédier à ces inconvénients.

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse qu'en introduisant un fructane et un polysaccharide dans les compositions en particulier capillaires de l'art antérieur à base d'agents bénéfiques, il est possible de limiter, voire supprimer, les problèmes généralement liés à l'emploi de telles compositions.

De plus, cette association apporte une texture fondante aux compositions cosmétiques, c'est à dire qui disparaît rapidement dans la chevelure. Les cheveux traités avec cette composition ont un toucher doux et sans résidus.

Par ailleurs, les compositions de l'invention appliquées sur la peau notamment sous forme de bain moussant ou de gel douche, apportent une amélioration de la douceur de la peau.

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

5

10

15

20

Les fructanes sont préparés à partir de produits naturels et présentent donc l'avantage d'être biodégrables. Associés à des agents bénéfiques pour les matières kératiniques, ils permettent d'améliorer les performances des compositions de traitement cosmétique par rapport aux combinaisons d'amidons cationiques et d'agents bénéfiques pour les matières kératiniques de l'art antérieur.

Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un fructane, au moins un polysaccharide et au moins un agent bénéfique.

10

20

25

30

35

5

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'un fructane et d'un polysaccharide dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant un agent bénéfique.

Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données cidessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

On appelle agent bénéfique pour les matières kératiniques, un agent susceptible notamment de protéger, d'embellir, de conditionner, de traiter et/ou de maintenir en forme les matières kératiniques, et en particulier les cheveux.

Les fructanes ou fructosanes sont des oligosaccharides ou des polysaccharides comprenant un enchaînement d'unités anhydrofructose éventuellement associé à un plusieurs résidus saccharidiques différents du fructose. Les fructanes peuvent être linéaires ou ramifiés. Les fructanes peuvent être des produits obtenus directement à partir d'une source végétale ou microbienne ou bien des produits dont la longueur de chaîne a été modifiée (augmentée ou réduite) par fractionnement, synthèse ou hydrolyse en particulier enzymatique. Les fructanes ont généralement un degré de polymérisation de 2 à environ 1000 et de préférence de 3 à environ 60.

On distingue 3 groupes de fructanes. Le premier groupe correspond à des produits dont les unités fructose sont pour la plupart liées par des liaisons  $\beta$ -2-1. Ce sont des fructanes essentiellement linéaires tes que les inulines.

Le second groupe correspond également à des fructoses linéaires mais les unités fructose sont essentiellement liées par des liaisons β-2-6. Ces produits sont des levanes.

15

20

25

30

35

Le troisième groupe correspond à des frucanes mixtes, c'est à dire ayant des enchaînements  $\beta$ -2-6 et  $\beta$ -2-1. Ce sont des fructanes essentiellement ramifiés tes que les graminanes.

5 Les fructanes préférés sont les inulines. L'inuline peut être obtenue par exemple à partir de chicorée, de dahlia ou de topinambours.

Le fructane est utilisée de préférence en une quantité comprise entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité est comprise entre 0,05 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 10% en poids.

Les polysaccharides différents des fructanes est généralement épaississant et notamment choisis les glucanes, les amidons modifiés ou non (tels que ceux issus, par exemple, de céréales comme le blé, le maïs ou le riz, de légumes comme le pois blond, de tubercules comme les pommes de terre ou le manioc), l'amylose, l'amylopectine, le (méthylcelluloses, celluloses et leurs dérivés glycogène les dextranes, les carboxyméthyl-celluloses), éthylhydroxyéthylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, mannanes, les xylanes, les lignines, les arabanes, les galactanes, les galacturonanes, la chitine, les chitosanes, les glucoronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, les glucomannanes, les acides pectiques et les pectines, l'acide alginique et les alginates, les arabinogalactanes, les carraghénines, les agars, les glycosaminoglucanes, les gommes arabiques, les gommes Tragacanthe, les gommes Ghatti, les gommes Karaya, les gommes de caroube, les galactomannanes telles que les gommes de guar et leurs dérivés non ioniques (hydroxypropyl guar) et les gommes de xanthane, et leurs mélanges.

D'une manière générale, les composés de ce type, utilisables dans la présente invention, sont choisis parmi ceux qui sont notamment décrits dans "Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, 1982, volume 3, pp. 896-900, et volume 15, pp 439-458", dans "Polymers in Nature, par E. A. MacGREGOR et C. T. GREENWOOD, Editions John Wiley & Sons, Chapter 6, pp 240-328, 1980" et dans l'Industrial Gums - Polysaccharides and their Derivatives, Edité par Roy L. WHISTLER, Second Edition, Edition Academic Press Inc.", le contenu de ces trois ouvrages étant totalement inclus dans la présente demande à titre de référence.

WO 02/055034 PCT/FR02/00105

On utilisera de préférence, les pectines, les amidons, les gommes de guar, les celluloses et leurs dérivés.

Le polysaccharide est présent à une concentration comprise entre 0,01 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,05 % et 10 % en poids.

Les agents bénéfiques pour les matières kératiniques peuvent être choisis parmi :

- (1) les acides aminés, les oligopeptides, les peptides, les protéines hydrolysées ou
   10 non, modifiées ou non,
  - (2) les acides et alcools gras ramifiés ou non,
  - (3) les cires animales, végétales ou minérales,
  - (4) les céramides et les pseudo-céramides,
  - (5) les acides organiques hydroxylés,
- 15 (6) les filtres UV,
  - (7) les antioxydants et les agents anti-radicaux libres,
  - (8) les chélatants,
  - (9) les agents antipelliculaires,
  - (10) les agents régulateurs de séborrée;
- 20 (11) les agents apaisants,
  - (12) les tensioactifs cationiques,
  - (13) les polymères amphotères,
  - (14) les silicones organomodifiées ou non,
  - (15) les huiles minérales, végétales ou animales,
- 25 (16) les polyisobutènes et poly( $\alpha$ -oléfines),
  - (17) les esters,
  - (18) les polymères anioniques solubles ou dispersés,
  - (19) les polymères non-ioniques solubles ou dispersés, et leurs mélanges.

30

35

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs acides aminés, oligopeptides, peptides, protéines hydrolysées ou non, modifiées ou non. Comme acides aminés, on peut citer, par exemple, la cystéine, la lysine, l'alanine, la N-phénylalanine, l'arginine, la glycine, la leucine, et leurs mélanges. A titre d'oligopeptides, de peptides, de protéines hydrolysées ou non, modifiées ou non, que l'on peut utiliser

dans la compositon selon l'invention, on peut notamment citer les hydrolysats de protéines de laine ou de soie, modifiées ou non, les protéines végétales telles que les protéines de blé.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs acides et alcools gras ramifiés ou non. Parmi les acides gras convenant dans la présente invention, on peut notamment citer les acides carboxyliques en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, tels que l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide laurique, et leurs mélanges. Les alcools gras utilisables dans la présente invention, comprennent notamment les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> comme, par exemple, les alcools palmitylique, oléylique, linoléylique, myristylique, stéarylique et laurylique, et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs cires animales, végétales ou minérales.

Une cire, au sens de la présente invention, est un composé lipophile, solide à température ambiante (environ 25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à environ 40°C et pouvant aller jusqu'à 200°C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. D'une manière générale, la taille des cristaux de la cire est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition qui les comprend un aspect trouble plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange, détectable microscopiquement et macroscopiquement (opalescence).

A titre de cires utilisables dans la présente invention, on peut citer les cires d'origine animale telles que la cire d'abeille, le spermaceti, la cire de lanoline et les dérivés de lanoline ; les cires végétales telles que la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricury, du Japon, le beurre de cacao ou les cires de fibres de liège ou de canne à sucre ; les cires minérales, par exemple, de paraffine, de vaseline, de lignite ou les cires microcristallines ou les ozokérites, et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs céramides et/ou pseudo-céramides. On peut citer en particulier les céramides des classes I, II, III et V selon la classification de DAWNING, et leurs mélanges.

De tels composés sont par exemple :

- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,

BNSDOCID: <WO\_\_\_\_\_02055034A2\_I\_>

35

30

5

10

15

20

WO 02/055034 PCT/FR02/00105

- le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,

- le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,

- le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl phytosphingosine,

- le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol ou les mélanges de ces composés.

On peut aussi utiliser des mélanges spécifiques tels que par exemple les mélanges de céramide(s) 2 et de céramide(s) 5 selon la classification de DOWNING.

10

5

On peut également utiliser les composés de formule (I) pour lesquels  $R_1$  désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en  $C_{12}$ - $C_{22}$ ;  $R_2$  désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle; et  $R_3$  désigne un radical hydrocarboné en  $C_{12}$ - $C_{22}$ , saturé ou insaturé et de préférence un groupement -CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>.

15

25

30

35

40

A titre d'exemple, on peut citer le produit constitué d'un mélange de glycocéramides, vendu sous la dénomination commerciale GLYCOCER par la société WAITAKI INTERNATIONAL BIOSCIENCES.

On peut également utiliser les composés de formule (I) décrits dans les demandes de brevet EP-A-0227994, EP-A-0 647 617, EP-A-0 736 522 et WO 94/07844.

De tels composés sont par exemple le QUESTAMIDE H (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide) vendu par la société QUEST, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique.

On peut également utiliser le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine décrit dans la demande de brevet WO94/24097.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs acides organiques hydroxylés choisis parmi ceux bien connus et utilisés dans la technique. On peut notamment citer l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide malique et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs filtres solaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B bien connus de l'homme de métier. On peut notamment citer les dérivés du dibenzoylméthane tels que le 4-méthyldibenzoylméthane, le 4-isopropyldibenzoylméthane, le 4-tert-butyldibenzoylméthane, le 2,4-diméthyldibenzoylméthane, le 4-tert-butyl-4'-diisopropyldibenzoyl-méthane, l'acide p-amino-benzoïque et ses esters tels que le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle et le p-aminobenzoate d'éthyle N-propoxylé, les salicylates tels que le salicylate de triéthanolamine, les esters d'acide cinnamique tels que le 4-méthoxy-cinnamate de 2-éthylhexyle, le diisopropylcinnamate de méthyle, l'anthranilate de menthyle, les dérivés de benzotriazole, les dérivés de triazine, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate tels que le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle et le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle, l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique et ses sels, les dérivés de benzophénone, les dérivés du benzylidène-camphre, les filtres siliconés, etc., et leurs mélanges.

A titre d'antioxydants et d'agents anti-radicaux libres utilisables dans la présente invention, on peut citer, par exemple, l'acide ascorbique, des composés ascorbylés tels que le dipalmitate d'ascorbyle, la t-butylhydroquinone, les polyphénols tels que le phloroglucinol, le sulfite de sodium, l'acide érythorbique, les flavonoïdes et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs chélatants choisis notamment parmi l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) et ses sels tels que l'EDTA disodique et l'EDTA dipotassique, les composés phosphatés tels que le métaphosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium, le pyrophosphate tétrapotassique, les acides phosphoniques et leurs sels tels que les sels de l'acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique, et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents antipelliculaires choisis, par exemple, parmi :

- le chlorure de benzéthonium, le chlorure de benzalkonium, la chlorhexidine, la chloramine T, la chloramine B, la 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoïne, la 1,3-dichloro 5,5-diméthylhydantoïne, la 3-bromo 1-chloro 5,5-diméthylhydantoïne, le N-chlorosuccinimide;
- les dérivés de 1-hydroxy-2-pyridone tels que, par exemple, le 1-hydroxy-4-méthyl-2-pyridone, le 1-hydroxy-6-méthyl-2-pyridone et le 1-hydroxy-4,6-diméthyl-2-pyridone;
  - les trihalogénocarbamides;
  - le triclosan;
- les composés azolés tels que le climbazole, le kétoconazole, le clotrinazole, l'econazole, l'isoconazole et le miconazole b;
  - les polymères antifongiques tels que l'amphotéricine B ou la nystatine ;
  - les sulfures de sélénium ;
- le soufre sous ses différentes formes, le sulfure de cadmium, l'allantoïne, les goudrons de houille ou de bois et leurs dérivés en particulier, l'huile de cade, l'acide undécylénique, l'acide fumarique, les allylamines telles que la terbinafine;
  - ou un mélange de ces agents antipelliculaires.

On peut également les utiliser sous forme de leurs sels d'addition d'acides physiologiquement acceptables, notamment sous forme de sels d'acides sulfurique, nitrique, thiocyanique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, phosphorique, acétique, benzoïque, glycolique, acéturique, succinique, nicotinique, tartrique, maléique, palmitique, méthane sulfonique, propanoïque, 2-oxopropanoïque, propanedioïque, 2-hydroxy-1,4-butanedioïque, 3-phényl-2-propènoïque, α-hydroxybenzèneacétique,

BNSDOCID: <WO\_\_\_\_\_02055034A2\_I\_>

5

10

15

20

25

30

WO 02/055034 PCT/FR02/00105

éthanesulfonique, 2-hydroxyéthanesulfonique, 4-méthylbenzènesulfonique, 4-amino-2-hydroxybenzoïque, 2-phénoxybenzoïque, 2-acétyloxybenzoïque, picrique, lactique, citrique, malique, oxalique et d'aminoacides.

Les agents antipelliculaires mentionnés ci-dessus peuvent aussi le cas échéant être utilisés sous forme de leurs sels d'addition de bases organiques ou inorganiques physiologiquement acceptables. Des exemples de bases organiques sont notamment les alcanolamines de faibles poids moléculaires telles que l'éthanolamine, la diéthanolamine, la N-éthyléthanolamine, la triéthanolamine, le diéthylaminoéthanol, le 2-amino-2telles l'éthylènediamine, bases non-volatiles aue méthylpropanedione; les l'hexaméthylènediamine, la cyclohexylamine, la benzylamine, la N-méthylpipérazine; les hydroxydes d'ammonium quaternaires, par exemple, le triméthylbenzyl hydroxyde : la quanidine et ses dérivés, et particulièrement ses dérivés alkylés. Des exemples de bases inorganiques sont notamment les sels de métaux alcalins, comme le sodium ou potassium; les sels d'ammonium, les sels de métaux alcalino-terreux, comme le magnésium, calcium ; les sels de métaux di, tri ou tétravalents cationiques, comme le zinc, l'aluminium et le zirconium. Les alcanolamines, l'éthylènediamine et les bases inorganiques telles que les sels de métaux alcalins sont préférées.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents régulateurs de séborrhée tels que le succinylchitosane et la poly-β-alanine, et leurs mélanges

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents apaisants tels que l'azulène et l'acide glycyrrhétinique, et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs cationiques bien connus en soi, tels que les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyl-trialkylammo-nium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkylammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

30

35

5

10

15

20

25

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs polymères amphotères.

Les polymères amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans 1a chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide

comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwittérioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène
•••-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus que l'on préfère plus particulièrement, sont choisis parmi les polymères suivants :

1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkyl-méthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamido propyl triméthylammonium vendu sous la dénomination POLYQUART® KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthyldiallyl-ammonium.

Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT® 280, MERQUAT® 295 et MERQUAT® PLUS 3330 par la société CALGON.

- (2) les polymères comportant des motifs dérivant :
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un groupe alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou de diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les groupes alkyle contiennent de 2

BNSDOCID: <WO\_\_\_\_\_02055034A2\_I\_>

35

5

10

15

20

25

10

15

20

à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertiooctylacrylamide, le N-octylacrylamide. le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique. Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates N,N'-diméthylaminoéthyle, de de butylaminoéthyle, d'aminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle. On utilise particulièrement les copolymères dont la (4ème Ed. 1991) est Octylacrylamide/ **CTFA** dénomination acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) les polyaminoamides réticulés et alkylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :

$$- \left[ -CO - R_{10} - CO - Z - \right] - (II)$$

dans laquelle R<sub>10</sub> représente un groupe divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis dérivé secondaire, et Z désigne un groupe d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et représente de préférence :

a) dans les proportions de 60 à 100 % en moles, le groupe

$$----NH - \left[ -(CH_2)_x - NH \right]_p \qquad (III)$$

25

30

où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce groupe dérivant de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétraamine ou de la dipropylène-triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 % en moles, le groupe (III) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine

\*\* \*\* \*\*\*\*\*\*\*\*\*

5

10

15

20

25

c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane-sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que les acides adipique, 2,2,4-triméthyladipique et 2,4,4-triméthyladipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme, par exemple, les acides acrylique, méthacrylique, itaconique. Les alcane-sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane- ou la butane-sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwittérioniques de formule :

$$R_{11} = \begin{bmatrix} R_{12} \\ I \\ C \\ I \\ R_{13} \end{bmatrix}_{y} \begin{bmatrix} R_{14} & O \\ I \\ I \\ R_{15} \end{bmatrix}$$
 (IV)

dans laquelle R<sub>11</sub> désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent chacun un nombre entier de 1 à 3, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle ou propyle, R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub> représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub> ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de tels motifs peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwittérioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle, ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides, ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle et de diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER® Z301 par la société SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes:

10

15

20

le motif (V) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30 %, le motif (VI) dans des proportions comprises entre 5 et 50 % et le motif (VII) dans des proportions comprises entre 30 et 90 %, étant entendu que dans ce motif F, R<sub>16</sub> représente un groupe de formule:

dans laquelle si q=0, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalkylamine ou un reste dialkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio, sulfonique, un reste alkylthio dont le groupe alkyle porte un reste amino, l'un au moins des groupes R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub> étant dans ce cas un atome d'hydrogène;

- ou si q=1, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.
- (6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl-chitosane ou le N-carboxybutyl-chitosane vendu sous la dénomination EVALSAN® par la société JAN DEKKER.
- (7) Les polymères répondant à la formule générale (IX) décrits par exemple, dans le brevet français 1 400 366:

daris laquelle R<sub>20</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, phényle, R<sub>21</sub> désigne 1'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R<sub>22</sub> désigne 1'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R<sub>23</sub> désigne un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule: -R<sub>24</sub>-N(R<sub>22</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>24</sub> représentant un groupement -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces groupes et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule:

où D désigne un groupe

15

20

25

10

5

et X désigne le symbole E ou E', E ou E', identiques ou différents, désignent un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle, et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alcénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthanne.

b) Les polymères de formule :

(XI)

10

15

20

25

30

35

où D désigne un groupe

et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétaïnisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther/anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropyl-amine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

Les silicones utilisables conformément à l'invention peuvent être solubles ou insolubles dans la composition, et elles peuvent être en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans la composition de l'invention ; elles peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C, et plus particulièrement encore parmi :

(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et, de préférence, 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétra-siloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :

On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à 5.10<sup>-6</sup>m²/s à 25 °C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toiletries, Vol. 91, Jan. 76, p. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

Parmi les silicones non volatiles, on peut notamment citer les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et les résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.

Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> tels que les produits dénommés diméthicone-copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl(C<sub>12</sub>)-méthicone-copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;
- des groupements aminés substitués ou non, comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société

BNSDOCID: >WO nonsensabo i >

5

10

15

20

25

10

15

20

25

30

35

GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- des groupements thiols, comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE;
- des groupements alcoxylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT;
- des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR-A-85 16334 .
- des groupements acyloxyalkyle tels que, par exemple, les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732.
- des groupements anioniques du type acide carboxylique comme, par exemple, dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou du type alkyl-carboxylique comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU; 2-hydroxyalkylsulfonate; 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL® S201" et "ABIL® S255".
- des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorgano-siloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer, par exemple, le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

La composition selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs huiles minérales, végétales ou animales. On peut notamment citer comme huiles d'origine végétale, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de maïs, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum ; comme huile d'origine animale, le perhydrosqualène ; comme huiles d'origine minérale, l'huile de paraffine et l'huile de vaseline ; et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs polyisobutènes et poly(alpha-oléfines), choisis parmi ceux bien connus dans la technique.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs esters. Comme exemples, on peut notamment citer les esters d'acides gras comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'iso-propyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, l'huile de Purcellin

(octanoate de stéaryle), l'isononanoate d'isononyle ou d'isostéaryle, le lanolate d'isopropyle, et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs polymères anioniques solubles ou dispersés, bien connus en soi. Les polymères anioniques généralement utilisés dans la présente invention sont des polymères comportant des groupes dérivés d'acides carboxylique, sulfonique ou phosphorique, et présentant une masse moléculaire en poids comprise entre 500 et 5 000 000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères monoacides ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :

$$R_1$$
  $C=C$   $R_3$   $(A)_n$   $-COOH$   $(XII)$ 

10

15

20

25

30

5

\*\* 👽 ひたけひししひゃ

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

Dans la formule (XII) ci-dessus, un groupement alkyle inférieur comporte de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et désigne en particulier, les groupements méthyle et éthyle.

Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL® E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD® par la société BASF Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN® 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1 222 944 et la demande allemande n° 2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement

מאופרותיותי בשות חמתבנת אאם ז

10

15

20

25

30

35

N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER® par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER® MAEX par la société BASF.

- C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et éventuellement d'autres monomères tels que les ester allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés, ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique ou -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français numéros 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 et 2 439 798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.
- D) Les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2 047 398, 2 723 248, 2 102 113, le brevet GB 839 805, et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ® AN ou ES par la société ISP.

Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une alpha-oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou méthacryliques ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2 350 384 et 2 357 241 de la demanderesse.

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphtalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel

que les acides acrylique ou méthacrylique, et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone;

- les sels de l'acide polystyrène-sulfonique, les sels de sodium, ayant une masse moléculaire d'environ 500 000 et d'environ 100 000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan<sup>®</sup> 500 et Flexan<sup>®</sup> 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2198719;
- les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane-sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER® HSP 1180 par Henkel.

Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG® par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle/tertio-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vynyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, acrylique et ses esters tels que le l'acide méthylvinyléther/anhydride maléïque monoestérifié vendu sous la dénomination GANTREZ® ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT® L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER® MAEX par la société BASF, le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUVISET® CA 66 par la société BASF et le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX® A par la société BASF.

Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléïque monoestérifié vendu sous la dénomination GANTREZ® ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT® L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER® MAEX par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE® LM par la société ISP.

35

5

10

15

20

25

Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères anioniques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est-à-dire sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de polymères insolubles.

Selon l'invention, le(s) polymère(s) anionique(s) peuve(nt) représenter de 0,1 % à 20 % en poids, de préférence de 0,2 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 % à 10 % en poids, du poids total de la composition finale.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs polymères non-ioniques solubles ou dispersés. A titre de polymères non ioniques utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer :

- 10 les homopolymères de vinylpyrrolidone;
  - les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ;
  - les polyalkyloxazolines telles que les polyéthyloxazolines proposées par la société DOW CHEMICAL sous les dénominations PEOX® 50 000, PEOX® 200 000 et PEOX® 500 000;
- les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> EM par la société HOECHST ou le produit proposé sous le nom de RHODOPAS<sup>®</sup> A 012 par la société RHONE POULENC;
  - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS® AD 310 de RHONE POULENC ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène comme le produit proposé sous le nom de APPRETAN® TV par la société HOECHST;
  - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique, par exemple de maléate de dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN® MB EXTRA par la société HOECHST;
- 25 les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique ;
  - les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle tels que le produit proposé sous la dénomination MICROPEARL® RQ 750 par la société MATSUMOTO ou le produit proposé sous la dénomination LUHYDRAN® A 848 S par la société BASF;
- les copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple, les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle comme les produits proposés par la société ROHM & HAAS sous les dénominations PRIMAL® AC-261 K et EUDRAGIT® NE 30 D, par la société BASF sous les dénominations ACRONAL® 601, LUHYDRAN® LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les dénominations APPRETAN® N 9213 ou N921 2;
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle; on peut citer les produits proposés

1 € 1/1 10 2/10010

sous les dénominations NIPOL® LX 531 8 par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 8 par la société ROHM & HAAS;

- les polyuréthannes tels que les produits proposés sous les dénominations ACRYSOL® RM 1020 ou ACRYSOL® RM 2020 par la société ROHM & HAAS, les produits URAFLEX® XP 401 UZ, URAFLEX® XP 402 UZ par la société DSM RESINS ;
- les copolymères d'acétate d'alkyle et d'uréthanne tels que le produit 8538-33 par la société NATIONAL STARCH ;
- les polyamides tels que le produit ESTAPOR® LO 11 proposé par la société RHONE POULENC ;

Les groupes alkyle des polymères non ioniques comportent de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

La composition de traitement des matières kératiniques selon l'invention peut contenir un ou plusieurs des agents bénéfiques pour les matières kératiniques décrits ci-dessus, en une quantité totale allant de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions de l'invention contiennent en outre avantageusement au moins un agent tensioactif qui est généralement présent en une quantité comprise entre 0,05% et 50% en poids environ, de préférence entre 0,1% et 40% et encore plus préférentiellement entre 0,55% et 30%, par rapport au poids total de la composition.

Cet agent tensioactif peut être choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non-ioniques, cationiques ou leurs mélanges.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

#### (i) Tensioactif(s) anionique(s):

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les

מאפרטטטוטי אאט טטטפעטאאט ו

35

10

15

20

25

alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, paraffine-sulfonates alkylsulfosuccinates, les α-oléfine-sulfonates, alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates; les alkylsulfoacétates; les alkylétherphosphates; les acylsarcosinates; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical anyl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl (C6-C24) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C6-C24)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C6-C24) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersufates et leurs mélanges.

#### (ii) Tensioactif(s) non ionique(s):

5

10

15

20

25

30

35

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du

sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

#### (iii) Tensioactif(s) amphotère(s):

Les agents tensioactifs amphotères, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaïnes ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :

 $R_2$  -CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -N(R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>)(CH<sub>2</sub>COO-) (2)

dans laquelle :  $R_2$  désigne un radical alkyle dérivé d'un acide  $R_2$ -COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle ;

25 e

5

10

15

20

 $R_5$ -CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(B)(C) (3)

dans laquelle:

B représente - $CH_2CH_2OX'$ , C représente - $(CH_2)_z$  -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH2CH2-COOH ou un atome d'hydrogène

30 Y' désigne -COOH ou le radical -CH2 - CHOH - SO3H

 $R_5$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_9$ -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  ou  $C_{13}$ , un radical alkyle en  $C_{17}$  et sa forme iso, un radical  $C_{17}$  insaturé.

35 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate,

BNSDOCIDE <WO 02055034A2 1 >

Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

- 5 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.
  - (iv) Les tensioactifs cationiques peuvent être choisis parmi :
  - A) les sels d'ammonium quaternaires de la formule générale (IV) suivante :

$$\begin{bmatrix} R_1 & R_3 \\ R_2 & R_4 \end{bmatrix} + X$$
 (IV)

10

dans laquelle X est un anion choisi dans le groupe des halogénures (chlorure, bromure ou iodure) ou alkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)sulfates plus particulièrement méthylsulfate, des phosphates, des alkyl-ou-alkylarylsulfonates, des anions dérivés d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate.

15 , et

20

25

30

a) les radicaux R1 à R3, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, alkylamide,

R4 désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 16 à 30 atomes de carbone.

De préférence le tensioactif cationique est un sel (par exemple chlorure) de béhényl triméthyl ammonium.

b) les radicaux R1 et R2, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, alkylamide et hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 4 atomes de carbone;

R3 et R4, identiques ou différents, désignent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, ledit radical comprenant au moins une fonction ester ou amide.

R3 et R4 sont notamment choisis parmi les radicaux alkyl( $C_{12}$ - $C_{22}$ )amido alkyle( $C_2$ - $C_6$ ), alkyl( $C_{12}$ - $C_{22}$ )acétate ;

De préférence le tensioactif cationique est un sel (par exemple chlorure) de stéaramidopropyl diméthyl (myristylacétate) ammonium.

B) - les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de 10 formule (V) suivante :

$$\begin{bmatrix} R_6 \\ N \\ R_7 \end{bmatrix} CH_2 - CH_2 - N(R_8) - CO - R_5 \end{bmatrix}^+ X^- \qquad (V)$$

dans laquelle R<sub>5</sub> représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>7</sub> désigne méthyle, R<sub>8</sub> désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple le Quaternium-27(CTFA 1997) ou le Quaternium-83 (CTFA 1997) commercialisés sous les dénominations "REWOQUAT" W 75, W90, W75PG, W75HPG par la société WITCO,

C) - les sels de diammonium quaternaire de formule (VI):

$$\begin{bmatrix} R_{10} & R_{12} \\ R_{9} & N - (CH_{2})_{3} - N - R_{14} \\ R_{11} & R_{13} \end{bmatrix}^{++} 2X$$
 (VI)

dans laquelle R<sub>9</sub> désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi

dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De

BNSDOCID: <WO\_\_\_\_02055034A2\_I\_s

25

5

15

tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium.

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester de formule (VII) suivante: 5

$$\begin{array}{c} O \\ O \\ || \\ R_{17} C - (OC_nH_{2n})_y - N_y^+ - (C_pH_{2p}O)_x^- R_{16} \end{array}, \qquad X^- \qquad (VII) \\ R_{15} \end{array}$$

dans laquelle:

15

- R<sub>15</sub> est choisi parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et les radicaux hydroxyalkyles ou 10 dihydroxyalkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
  - R<sub>16</sub> est choisi parmi :
    - le radical R<sub>10</sub>C-
    - les radicaux R20 hydrocarbonés en C1-C22 linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
      - l'atome d'hydrogène,
  - R<sub>18</sub> est choisi parmi:
- les radicaux R22 hydrocarbonés en C1-C6 linéaires ou ramifiés, saturés ou 20 insaturés,
  - l'atome d'hydrogène,
  - R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C7-C21, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
  - n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- y est un entier valant de 1 à 10; 25
  - x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
  - X est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique;

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R16 désigne R<sub>20</sub> et que lorsque z vaut 0 alors R<sub>18</sub> désigne R<sub>22</sub>. 30

On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (VII) dans laquelle :

- R<sub>15</sub> désigne un radical méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1;
- 5 z est égal à 0 ou 1;
  - n, p et r sont égaux à 2;
  - R<sub>16</sub> est choisi parmi :

. - le radical 
$$R_{\overline{19}}$$
C-

- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>
- 10 l'atome d'hydrogène ;
  - R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
  - R<sub>18</sub> est choisi parmi:

15 - l'atome d'hydrogène ;

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire on préfère le chlorure de béhényltriméthylammonium, ou encore, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société VAN DYK, le Quaternium-27 ou le Quaternium-83 commercialisés par la société

25 WITCO.

20

Dans les compositions conformes à l'invention, on peut utiliser des mélanges d'agents tensioactifs et en particulier des mélanges d'agents tensioactifs anioniques, des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et d'agents tensioactifs amphotères, cationiques ou non ioniques, des mélanges d'agents tensioactifs cationiques avec des agents tensioactifs non ioniques ou amphotères. Un mélange particulièrement préféré est un mélange constitué d'au moins un agent tensioactif anionique et d'au moins un agent tensioactif amphotère.

BNSDOCID: <WO\_\_\_\_\_02055034A2\_1 >

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants polymériques naturels ou synthétiques, anioniques, amphotères, zwitteroniques, non ioniques ou cationiques, associatifs ou non, des épaississants non polymériques comme des acides ou des électrolytes, les parfums, les agents nacrants, les conservateurs, les colorants, les agents de pH, les particules minérales ou organiques, les vitamines, les provitamines, le panthénol, et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique qui n'affecte pas les propriétés des compositions selon l'invention.

5

25

- 10 Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon sa nature et sa fonction.
- Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions détergentes telles que des shampooings, des gels-douche et des bains moussants. Dans ce mode de réalisation de l'invention, les compositions comprennent une base lavante, généralement aqueuse.
- Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques et cationiques tels que définis ci-dessus.
  - On utilise de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl( $C_{12}$ - $C_{14}$ ) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl ( $C_{12}$ - $C_{14}$ )éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine( $C_{14}$ - $C_{16}$ ) sulfonate de sodium et leurs mélange avec :
  - soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32;
- soit un agent tensioactif amphotère de type zwittérionique tel que les alkylbétaïnes en
   particulier la cocobétaïne commercialisée sous la dénomination "DEHYTON AB 30" en solution aqueuse à 32 % de MA par la société HENKEL.

La quantité et la qualité de la base lavante sont celles suffisantes pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 50 % en poids, de préférence de 6 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre matière kératinique.

Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme d'aprèsshampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Lorsque la composition se présente sous la forme d'un après-shampooing éventuellement à rincer, elle contient avantageusement au moins un tensioactif cationique, sa concentrentration généralement comprise entre 0,1 et 10% en poids et de préférence de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions de l'invention peuvent encore se présenter sous la forme de compositions lavantes pour la peau, et en particulier sous la forme de solutions ou de gels pour le bain ou la douche ou de produits démaquillants.

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

30

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaissie ou de mousse et être utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.

Les compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour le traitement des cheveux.

10

Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

Dans les exemples, MA signifie matière active.

Dans les exemples, les noms commerciaux ont les définitions suivantes :

#### 20 EXEMPLE 1

On a réalisé un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

	- Inuline (RAFTILINE HP de C	DRAFTI)	10,6 g MA
25	- Chlorure de béhényl triméth	yl ammonium	.4 g MA
	- Pectine de citron fortement	estérifiée	
	(INSTANT CJ 204 de HERE	STREITH ET FOX)	1,9 g MA
	- Amodimethicone (BELSIL A	DM 6057 E de WACKER)	1,7 gMA
	- Eau	qsp	100 g

30

La composition a une texture épaisse et très fondante lors de l'application sur des cheveux humides. Sa rinçabilité est bonne. Les cheveux mouillés ne sont pas chargés et la mise en forme est aisée.

On a réalisé les après-shampooings conformes à l'invention de compositions suivantes :

	2	3	4	5
Inuline (RAFTILINE HP de ORAFTI)	12gMA	3gMA	8g	15g
Pectine de citron fortement estérifiée (INSTANT CJ 204 de HERBSTREITH ET FOX)	-	3.5g	<u>-</u>	0.7g
Gomme de Xanthane	0.8g	-	-	•
Amidon anionique de pomme de terre oxydé prégélatinisé (PREJEL PA 5 de AVEBE)	•	-	5g	-
Myristate d'isopropyle	_	-	<b>2</b> g	<b>-</b> .
Amodimethicone (BELSIL ADM 6057 E de WACKER)	-	2g	-	1.5g
Divinyldimethicone / diméthicone réticulé en émulsioncationique (DC2-1997 de DOW CORNING)	1.7g	-	-	<u>-</u>
Polyquaternium 10 (JR 400 de AMERCHOL)	-	1.8g	<b>-</b>	-
Chlorure de behenyl trimethyl ammonium	2g	-		-
Chlorure de palmityl amidopropyle triméthyl ammonium	-	-	1.8g	
Méthosulfate de dipalmitoyl ethyl hydroxyethyl methyl ammonium. / Alcool cétéarylique	•	-	-	3.5g
Filtre benzotriazole dérivé de l'heptaméthyl hydrogénotrisiloxane (SILATRIZOLE de RHODIA CHIMIE)		1g	-	•
Eau qsp	100g	100g	100g	100g

Les cheveux traités ont les mêmes propriétés que ceux traités avec la composition de l'exemple 1.

PCT/FR02/00105 32

#### REVENDICATIONS

- 1- Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un fructane, au moins un polysaccharide et au moins un agent bénéfique pour les matières kératiniques.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le fructane est choisi parmi les inulines.
- 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les 10 polysaccharides sont choisis parmi les glucanes, les amidons modifiés ou non, l'amylose, l'amylopectine, le glycogène les dextranes, les celluloses et leurs dérivés, les mannanes, les xylanes, les lignines, les arabanes, les galactanes, les galacturonanes, la chitine, les chitosanes, les glucoronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, glucomannanes, les acides pectiques et les pectines, l'acide alginique et les alginates, 15 les arabinogalactanes, les carraghénines, les agars, les glycosaminoglucanes, les gommes arabiques, les gommes Tragacanthe, les gommes Ghatti, les gommes Karaya, les gommes de caroube, les galactomannanes telles que les gommes de guar et leurs dérivés non ioniques (hydroxypropyl guar) et les gommes de xanthane, et leurs 20 mélanges.
  - 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent bénéfique pour les matières kératiniques est choisi parmi :
- les acides aminés, les oligopeptides, les peptides, les protéines hydrolysées ou 25 non, modifiées ou non,
  - les acides et alcools gras ramifiés ou non, (2)
  - les cires animales, végétales ou minérales, (3)
  - les céramides et les pseudo-céramides, . (4)
  - les acides organiques hydroxylés, (5)
- (6) les filtres UV, 30
  - les antioxydants et les agents anti-radicaux libres, **(7)**
  - (8) les chélatants,
  - (9) les agents antipelliculaires,
  - (10) les agents régulateurs de séborrée,
- (11) les agents apaisants, 35
  - (12) les tensioactifs cationiques,

- (13) les polymères amphotères,
- (14) les silicones organomodifiées ou non,
- (15) les huiles minérales, végétales ou animales,
- (16) les polyisobutènes et poly( $\alpha$ -oléfines),
- 5 (17) les esters d'acides gras,
  - (18) les polymères anioniques solubles ou dispersés,
  - (19) les polymères non-ioniques solubles ou dispersés, et leurs mélanges.
- 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les acides aminés, les oligopeptides, les peptides, les protéines hydrolysées ou non, modifiées ou non, sont choisis parmi la cystéine, la lysine, l'alanine, la N-phénylalanine, l'arginine, la glycine, la leucine, et leurs mélanges.
- 6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les acides et alcools gras ramifiés ou non, comportent de 8 à 30 atomes de carbone et sont choisis parmi l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide laurique, les alcools palmitylique, oléylique, linoléylique, myristylique, stéarylique et laurylique, et leurs mélanges.
  - 7. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les cires animales, végétales ou minérales sont choisis parmi la cire d'abeille, le spermaceti, la cire de lanoline et les dérivés de lanoline ; la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricury, du Japon, le beurre de cacao ou les cires de fibres de liège ou de canne à sucre ; les cires de paraffine, de vaseline, de lignite ou les cires microcristallines ou les ozokérites, et leurs mélanges.
  - 8. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les céramides et les pseudo-céramides sont choisis parmi les céramides des classes I, II, III et V selon la classification de Dawning, et leurs mélanges.
  - 9. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les acides organiques hydroxylés sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide malique et leurs mélanges.

30

20

- 10. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les filtres UV sont choisis parmi les dérivés du dibenzoylméthane, l'acide p-amino-benzoïque et ses esters, les salicylates, les esters d'acide cinnamique, les dérivés de benzotriazole, les dérivés de triazine, les dérivés de  $\beta$ ,  $\beta$ '-diphénylacrylate, l'acide 2-phényl-benzimidazole-5-sulfonique et ses sels, les dérivés de benzophénone, les dérivés du benzylidène-camphre, les filtres de silicone, et leurs mélanges.
- 11. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les antioxydants et les agents anti-radicaux libres sont choisis parmi l'acide ascorbique, des composés ascorbylés, la t-butylhydro-quinone, les polyphénols, le sulfite de sodium, l'acide érythorbique, les flavonoïdes et leurs mélanges.
- 12. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les chélatants sont choisis parmi l'EDTA et ses sels, les composés phosphatés, les acides phosphoniques et leurs sels, et leurs mélanges.
- 13. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les agents antipelliculaires sont choisis parmí :
- le chlorure de benzéthonium, le chlorure de benzalkonium, la chlorhexidine, la
   chloramine T, la chloramine B, la 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoïne, la 1,3-dichloro
   5,5-diméthylhydantoïne, la 3-bromo 1-chloro 5,5-diméthylhydantoïne, le N-chlorosuccinimide;
  - les dérivés de 1-hydroxy-2-pyridone;
  - les trihalogénocarbamides;
- 25 le triclosan;
  - les composés azolés;
  - les polymères antifongiques ;
  - les sulfures de sélénium ;
  - le soufre sous différentes formes ;
- 30 ou un mélange de ces agents antipelliculaires.
  - 14. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les agents régulateurs de séborrhée sont choisis parmi le succinylchitosane et la poly-β-alanine, et leurs mélanges.

10

- 15. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les agents apaisants sont choisis parmi l'azulène et l'acide glycyrrhétinique et leurs mélanges.
- 16. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les tensioactifs cationiques sont choisis parmi les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxy-alkylénées; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyl-trialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline; les oxydes d'amines à caractère cationique; et leurs mélanges.
  - 17. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les silicones organomodifiées ou non, sont solubles ou insolubles dans la composition et sont choisies parmi les silicones volatiles telles que les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, les silicones linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à 5.10<sup>-6</sup>m²/s à 25 °C; les silicones non volatiles telles que les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et les résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels comme des groupements polyéthylèneoxy et/ou propylèneoxy, des groupes aminés substitués ou non, des groupements thiols, alcoxylés ou hydroxylés, des groupements acyloxyalkyle, acide carboxylique hydroxyacylamino; ainsi que leurs mélanges.
- 18. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les huiles minérales, végétales ou animales sont choisies parmi l'huile de paraffine, l'huile de vaseline, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de maïs, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum, le perhydrosqualène, et leurs mélanges.
  - 19. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les esters sont choisis parmi les esters d'acides gras comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, l'huile de Purcellin (octanoate de stéaryle), l'isononanoate d'isononyle ou d'isostéaryle, le lanolate d'isopropyle, et leurs mélanges.

5

10

15

WO 02/055034 PCT/FR02/00105

- 20. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les polymères anioniques solubles ou dispersés sont choisis parmi des polymères comportant des groupes dérivés d'acides carboxylique, sulfonique ou phosphorique, et présentant une masse moléculaire en poids comprise entre 500 et 5 000 000 ; et leurs mélanges.
- 21. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les polymères non-ioniques solubles ou dispersés sont choisis parmi les homopolymères de vinylpyrrolidone; les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle; les polyalkyloxazolines; les homopolymères d'acétate de vinyle; les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène; les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène; les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique; les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique; les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle; les copolymères d'acrylonitrile et de butadiène ou de (méth)acrylate d'alkyle; les polyuréthannes; les copolymères d'acétate d'alkyle et d'uréthanne; les polyamides; et leurs mélanges.
- 22- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit fructane est présent à une concentration comprise entre 0,01 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,05 % et 10 % en poids.
- 23- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polysaccharide est présent à une concentration comprise entre 0,01 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,05 % et 10 % en poids.
- 24- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent bénéfique est présent à une concentration comprise entre 0,001 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 % et 10 % en poids.
- 25- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères et leurs mélanges.

30

5

10

15

20

26- Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que le ou les agents tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et 50% en poids, de préférence entre 0,1% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,5% et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

5

10

27- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, d'après-shampooing, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage, de composition lavantes pour le corps.

28- Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage ou pour le soin des matières kératiniques.

- 15 29- Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 27, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.
- 20 30- Utilisation d'un fructane et d'un polysaccharide tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2 dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant un agent bénéfique.

#### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



### 

(43) Date de la publication internationale 18 juillet 2002 (18.07.2002)

PCT

## (10) Numéro de publication internationale WO 02/055034 A3

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: A61K 7/06
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/00105

(22) Date de dépôt international :

11 janvier 2002 (11.01.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 01/00408 12 janvier 2001 (12.01.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): FACK, Géraldine [FR/FR]; 94, rue Marius Aufan, F-92300 Levallois-Perret (FR). POURILLE-GRETHEN, Chrystel [FR/FR]; 2, rue du Professeur René Leriche, F-92110 Clichy (FR). RESTLE, Serge [FR/FR]; 38, rue du Maréchal Joffre, F-95390 Saint-Prix (FR).
- (74) Mandataire: LE BLAINVAUX, Françoise; L'Oréal/D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 19 septembre 2002

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING A FRUCTAN, A POLYSACCHARIDE AND A BENEFICIAL AGENT, AND USES THEREOF

(54) Titre: COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UN FRUCTANE, UN POLYSACCHARIDE ET UN AGENT BE-NEFIQUE ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to novel cosmetic compositions comprising, in a cosmetically acceptable medium, at least one fructan, at least one polysaccharide and at least one beneficial agent; a combination which gives the cosmetic compositions a velvety-smooth texture. Said compositions can be easily rinsed off. Hair treated with said composition feels soft and contains no residue. The compositions are particularly suitable for washing and/or conditioning keratinous matter, such as the hair and skin.

(57) Abrégé: L'invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un fructane, au moins un polysaccharide et au moins un agent bénéfique. Cette association apporte une texture fondante aux compositions cosmétiques, ces compositions se rincent facilement. Les cheveux traités avec cette composition ont un toucher doux et sans résidus. Ces compositions sont utilisées notamment pour le lavage et/ou le conditionnement des matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau.



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No PCT/FR 02/00105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to daim No. EP 0 792 888 A (SÜDZUCKER AG) Α 1,4,6,9, 3 September 1997 (1997-09-03) 16-19, 22,24, 27,28 claims 1-8; examples 27-29 Α WO 98 14482 A (COÖPERATIVE COSUN U.A.) 1,4,9 9 April 1998 (1998-04-09) page 6, line 14 - line 19; claims 1,13; example 4 P,X FR 2 795 953 A (L'ORÉAL) 1-8, 16-19, 12 January 2001 (2001-01-12) 22-30 the whole document -/--

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  E* earlier document but published on or after the International filing date  L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	<ul> <li>"T" later document published after the international fiting date or priority date and not in conflict with the application but clted to understand the principle or theory underlying the invention.</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search  27 June 2002	Date of mailing of the international search report 04/07/2002
Name and mailing address of the ISA  European Palent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Willekens, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rtional Application No
PCT/FR 02/00105

PCT/FR 02/00105				
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Ρ,Χ	FR 2 795 954 A (L'ORÉAL) 12 January 2001 (2001-01-12) the whole document	1-4,16, 17,20-30		
P,X	DE 100 04 644 A (COGNIS DEUTSCHLAND) 16 August 2001 (2001-08-16) the whole document	1-13, 16-30		
E	EP 1 174 118 A (COGNIS FRANCE) 23 January 2002 (2002-01-23) page 4, line 37 -page 13, line 16; claims 1-17	1-30		
	·			
:				
		,		

#### information on patent family members

ntional Application No PCT/FR 02/00105

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 792888	Α	03-09-1997	DE	19607847 C1	20-11-1997
-			EP	0792888 A1	03-09-1997
			JP	9328501 A	22-12-1997
			US	5877144 A	02-03-1999
WO 9814482	A	09-04-1998	NL	1004153 C2	31-03-1998
			AT	211490 T	15-01-2002
			ΑU	719739 B2	18-05-2000
			ΑU	4402597 A	24-04-1998
			DE	69709873 D1	. 28-02-2002
			DK	918800 T3	25-03-2002
			EP	0918800 A1	02-06-1999
			JP	2001505594 T	24-04-2001
			WO	9814482 A1	09-04-1998
			NZ	334805 A	27-04-2001
FR 2795953	Α	12-01-2001	FR	2795953 A1	12-01-2001
FR 2795954	Α	12-01-2001	FR	2795954 A1	12-01-2001
DE 10004644	A ·	16-08-2001	DE	10004644 A1	16-08-2001
EP 1174118	Α	23-01-2002	EP	1174118 A1	23-01-2002
			AU	7751201 A	08-01-2002
			AU	8185001 A	08-01-2002
			WO	0200187 A1	03-01-2002
			WO	0200188 A1	03-01-2002

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande Internationale No PCT/FR 02/00105

A CLA	CCEMENT	DE L'OB	IET DE	I A	DEMANDE
CIB		51K7/(			DEMANDE
CID	/ AC	) イダ / / で	<i>,</i> 0		

Selon la classification Internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimate consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relevent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

#### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie \* Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents no, des revendications visées EP 0 792 888 A (SÜDZUCKER AG) Α 1,4,6,9, 3 septembre 1997 (1997-09-03) 16-19, 22,24, 27,28 revendications 1-8; exemples 27-29 Α WO 98 14482 A (COÖPERATIVE COSUN U.A.) 1,4,9 9 avril 1998 (1998-04-09) page 6, ligne 14 - ligne 19; revendications 1,13; exemple 4 P,X FR 2 795 953 A (L'ORÉAL) 1-8, 12 janvier 2001 (2001-01-12) 16-19, 22-30 le document en entier -/--

Yoir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)  *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens  *P* document publié avant la date de dépôt international, mais	T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention  "X' document particulièrement pertinent, l'invent lon revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolèment  "Y' document particulièrement pertinent, l'invent ion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  "8' document qui tait partie de la même famille de brevets
Date à lequelle la recherche internationale a été effectivement achevée  27 juin 2002	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/07/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31–70) 340–3016	Fonctionnaire autorisé Willekens, G

PCT/FR 02/00105

	PC1/PR U2/U01U5				
C.(sulto) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie 1	Identification des documents cités, avec,te cas échéant, l'indicationdes passages pe	ertinents	no. des revendications visées		
P,X	FR 2 795 954 A (L'ORÉAL) 12 janvier 2001 (2001-01-12) 1e document en entier		1-4,16, 17,20-30		
P,X	DE 100 04 644 A (COGNIS DEUTSCHLAND) 16 août 2001 (2001-08-16) le document en entier		1-13, 16-30		
E	EP 1 174 118 A (COGNIS FRANCE) 23 janvier 2002 (2002-01-23) page 4, ligne 37 -page 13, ligne 16; revendications 1-17 .		1-30		

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

nande Internationale No
PCT/FR 02/00105

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 792888	Α	03-09-1997	DE EP JP US	19607847 C1 0792888 A1 9328501 A 5877144 A	20-11-1997 03-09-1997 22-12-1997 02-03-1999
WO 9814482	A	09-04-1998	NL AU AU DE DK EP JP WO NZ	1004153 C2 211490 T 719739 B2 4402597 A 69709873 D1 918800 T3 0918800 A1 2001505594 T 9814482 A1 334805 A	31-03-1998 15-01-2002 18-05-2000 24-04-1998 28-02-2002 25-03-2002 02-06-1999 24-04-2001 09-04-1998 27-04-2001
FR 2795953	Α	12-01-2001	FR	2795953 A1	12-01-2001
FR 2795954	Α	12-01-2001	FR	2795954 A1	12-01-2001
DE 10004644	Α	16-08-2001	DE	10004644 A1	16-08-2001
EP 1174118	A	23-01-2002	EP AU AU WO WO	1174118 A1 7751201 A 8185001 A 0200187 A1 0200188 A1	23-01-2002 08-01-2002 08-01-2002 03-01-2002 03-01-2002

nominales PCT//SA/210 (anners families de breuse) (initial 1002)